

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 3 年 3 月 2 5 日
Date of Application:

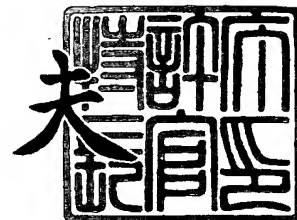
出 願 番 号 特 願 2 0 0 3 - 0 8 2 9 7 2
Application Number:
[ST. 10/C] : [J P 2 0 0 3 - 0 8 2 9 7 2]

出 願 人 ニチアス株式会社
Applicant(s):

2 0 0 4 年 2 月 2 0 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



出証番号 出証特 2 0 0 4 - 3 0 1 1 7 7 1

【書類名】 特許願

【整理番号】 P044495

【提出日】 平成15年 3月25日

【あて先】 特許庁長官殿

【発明者】

【住所又は居所】 静岡県浜松市新都田 1 - 8 - 1 ニチアス株式会社浜松
研究所内

【氏名】 九澤 直也

【発明者】

【住所又は居所】 静岡県浜松市新都田 1 - 8 - 1 ニチアス株式会社浜松
研究所内

【氏名】 渡辺 勝美

【発明者】

【住所又は居所】 東京都芝大門 1 - 1 - 2 6 ニチアス株式会社内

【氏名】 中野 光行

【特許出願人】

【識別番号】 000110804

【氏名又は名称】 ニチアス株式会社

【代理人】

【識別番号】 100105647

【弁理士】

【氏名又は名称】 小栗 昌平

【電話番号】 03-5561-3990

【選任した代理人】

【識別番号】 100105474

【弁理士】

【氏名又は名称】 本多 弘徳

【電話番号】 03-5561-3990

【選任した代理人】

【識別番号】 100108589

【弁理士】

【氏名又は名称】 市川 利光

【電話番号】 03-5561-3990

【選任した代理人】

【識別番号】 100115107

【弁理士】

【氏名又は名称】 高松 猛

【電話番号】 03-5561-3990

【選任した代理人】

【識別番号】 100090343

【弁理士】

【氏名又は名称】 栗宇 百合子

【電話番号】 03-5561-3990

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 092740

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0002933

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 フッ素ゴム成形体及びその成形方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 共重合体中の金属元素含有量が 1.5 重量%以下であるテトラフロロエチレン／プロピレン共重合体からなる原料ゴムと、一次粒子径が 0.5 μm 以下であり、且つ表面を疎水化处理した高純度シリカとを含有し、電離性放射線架橋されていることを特徴とするフッ素ゴム成形体。

【請求項 2】 高純度シリカの含有量が原料ゴム 100 重量部に対し 1～30 重量部であることを特徴とする請求項 1 に記載のフッ素ゴム成形体。

【請求項 3】 トリアリルイソシアヌレートが原料ゴム 100 重量部に対し 0.1～20 重量部添加されていることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載のフッ素ゴム成形体。

【請求項 4】 50℃～300℃の温度で 0.1～10 時間加熱処理されていることを特徴とする請求項 1～3 の何れか 1 項に記載のフッ素ゴム成形体。

【請求項 5】 請求項 1～4 の何れか 1 項に記載のフッ素ゴム成形体からなることを特徴とする半導体製造装置用ゴム材料。

【請求項 6】 共重合体中の金属元素含有量が 1.5 重量%以下であるテトラフロロエチレン／プロピレン共重合体からなる原料ゴムに、一次粒子径が 0.5 μm 以下であり、且つ表面を疎水化处理した高純度シリカを添加してゴム組成物を調製し、前記ゴム組成物を加熱雰囲気中で所望の形状に予備成形した後、得られた予備成形体を電離性放射線照射により架橋させ、さらに 50℃～300℃の温度で 0.1～10 時間加熱処理することを特徴とするフッ素ゴム成形体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、フッ素ゴムからなる成形体に関し、特に、純粋性、低溶出金属、低放出ガス、耐プラズマ性、耐オゾン性、耐薬品性、耐熱性等が要求される部位に用いられるゴム成形体、特に半導体搬送装置や半導体製造装置に使用されるゴム

成形体に関する。また、本発明はこれらゴム成形体の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

半導体製造、液晶製造等の製造工程では、真空下やプラズマ雰囲気下、薬品雰囲気下、オゾン雰囲気下等の様々な環境が用いられる。また、高温に晒されることもあり、このような用途に使用されるゴムとしてフッ素系ゴム組成物が多用されている（例えば、特許文献1参照）。

【0003】

また、半導体、液晶製造においては、歩留まり向上のため製造工程における不純物の管理が非常に重要であり、製造装置に用いられるゴム材料には、材料からのアウトガスが少ないこと、溶出分が少ないこと、パーティクルが少ないこと等の純粋性が求められている。そのため、発明者らは既に特願2001-293888に示すように、テトラフロロエチレン／プロピレン共重合体からなるフッ素ゴム中の金属元素含有量を1.5重量%以下に低減させ、架橋剤、架橋助剤等の架橋系薬品を使用せず、その他の配合材料も一切用いないか、用いたとしても必要最小限にとどめて予備成形体を作製し、この予備成形体に電離性放射線を照射して得られるフッ素ゴム成形体を提案している。

【0004】

ところが、このフッ素ゴム成型体は引張強さや硬さといったゴムの機械的特性が十分とはいえず、特に可動部用途に使用した場合、ねじれや切れといった問題を生じる可能性があることが判った。

【特許文献1】

特開2000-119468号公報

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

本発明はこのような状況に鑑みてなされたものであり、ゴム材料からのアウトガスおよび溶出分、パーティクル等の純粋性や耐熱性に優れ、且つ機械的特性も優れているフッ素ゴム成形体並びにゴム材料を提供することを目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、上記のような課題を解決すべく検討を重ねたところ、共重合体中の金属元素含有量が1.5重量%以下であるテトラフロロエチレン／プロピレン共重合体からなる原料ゴムに、一次粒子径が0.5 μm 以下であり、且つ表面を疎水化处理した高純度シリカを添加し、電離性放射線を照射して得られるフッ素ゴム成形体が、ゴム材料からのアウトガスおよび溶出分、パーティクル等の純粋性や耐熱性に優れ、且つ機械的特性も優れていることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0007】

即ち、上記課題を解決するために、本発明は以下のフッ素ゴム成形体及びその製造方法を提供する。

(1) 共重合体中の金属元素含有量が1.5重量%以下であるテトラフロロエチレン／プロピレン共重合体からなる原料ゴムと、一次粒子径が0.5 μm 以下であり、且つ表面を疎水化处理した高純度シリカとを含有し、電離性放射線架橋されていることを特徴とするフッ素ゴム成形体。

(2) 高純度シリカの含有量が原料ゴム100重量部に対し1～30重量部であることを特徴とする上記(1)に記載のフッ素ゴム成形体。

(3) トリアリルイソシアヌレートが原料ゴム100重量部に対し0.1～20重量部添加されていることを特徴とする上記(1)または(2)に記載のフッ素ゴム成形体。

(4) 50℃～300℃の温度で0.1～10時間加熱処理されていることを特徴とする上記(1)～(3)の何れか1項に記載のフッ素ゴム成形体。

(5) 上記(1)～(4)の何れか1項に記載のフッ素ゴム成形体からなることを特徴とする半導体製造装置用ゴム材料。

(6) 共重合体中の金属元素含有量が1.5重量%以下であるテトラフロロエチレン／プロピレン共重合体からなる原料ゴムに、一次粒子径が0.5 μm 以下であり、且つ表面を疎水化处理した高純度シリカを添加してゴム組成物を調製し、前記ゴム組成物を加熱雰囲気中で所望の形状に予備成形した後、得られた予備成形体を電離性放射線照射により架橋させ、さらに50℃～300℃の温度で0.

1～10時間加熱処理することを特徴とするフッ素ゴム成形体の製造方法。

【0008】

【発明の実施の形態】

以下、本発明に関して詳細に説明する。

【0009】

本発明における原料ゴムは、共重合体中の金属元素含有量が1.5重量%以下であるテトラフロロエチレン／プロピレン共重合体からなるゴムである。テトラフロロエチレン／プロピレン共重合体の組成は制限されるものではないが、(テトラフロロエチレン／プロピレン)比で(40:60)～(60:40)が好ましい。より好ましくは(50:50)～(60:40)である。

【0010】

高純度シリカは、一次粒子径が0.5 μ m以下であり、且つ表面を疎水化処理したものが使用される。このような高純度シリカは、例えば日本アエロジル(株)製アエロジルR202、R805、R812、R812Sとして市場より入手可能である。また、高純度シリカの含有量は、原料ゴム100重量部に対して1～30重量部とすることが好ましい。含有量が1重量部未満では、機械的強度の増強効果が得られず、30重量部を超える場合はゴム弾性を低下させるとともにパーティクルとなって外部を汚染する可能性がある。

【0011】

また、共架橋剤としてトリアリルイソシアヌレートを追加することが好ましい。トリアリルイソシアヌレートは公知のものが使用でき、例えば日本化成(株)製タイク、日本化成(株)製タイクプレポリマーとして市場からも入手可能である。このトリアリルイソシアヌレートの添加量は、原料ゴム100重量部に対して0.1～20重量部が好ましく、この範囲の添加量とすることで良好な架橋が施された成形体を得られる。

【0012】

上記のゴム組成物を所定形状に成形し、得られた予備成形体に電離性放射線を照射して架橋させることにより、本発明のフッ素ゴム成形体を得られる。電離性放射線としては、 γ 線、電子線、X線、陽子線、重陽子線、 α 線、 β 線等を単独

または組み合わせて用いることができる。特に、使用のしやすさから、 γ 線及び電子線が好ましい。また、 γ 線を使用することにより、架橋と同時に滅菌処理も行うことができ、特に食品分野での利用に好適である。

【0013】

電離性放射線の照射量は、予備成形体の厚さ方向全体にわたり浸透するのに十分なエネルギー量が必要である。照射線量が不足すると、架橋不足となり、成形体に十分な機械的強度、圧縮永久歪み等の物性を付与できなくなる。一方、照射線量が過大になると、フッ素ゴム分子の崩壊反応が進行し、低分子化して機械的強度等の物性が低下する。本発明においては、照射線量の総量で10～500 kGyにすれば、ほぼ十分な架橋を施すことが出来る。

【0014】

電離性放射線の照射雰囲気は、真空中、大気中、不活性ガス雰囲気中等任意の雰囲気で照射することができる。 γ 線の場合、特に好ましくは、真空中、不活性ガス中等の酸素を極力排除した雰囲気で照射する。照射雰囲気に酸素が存在すると架橋反応を阻害し、成形体の機械的強度が不十分となったり、成形体表面がベタベタするといった問題が発生するおそれがある。電子線の場合は、空気中で照射しても問題はない。

【0015】

更に、本発明においては、上記の如く得られたフッ素ゴム成形体を加熱することが好ましく、これにより成形体の安定性が向上するとともに、揮発成分が除去されて純粋性が更に向上する。加熱処理は、50℃～300℃の温度で0.1～10時間行われる。好ましくは150℃～250℃の温度で1～2時間行われるのが良い。フッ素ゴムの加熱方法は特に限定するものではなく、酸素雰囲気下または減圧雰囲気下、還元雰囲気下の電気炉内のほか、温水内、水蒸気内、油内等何れも使用可能である。

【0016】

本発明のフッ素ゴム成形体は、耐熱性、機械的強度、圧縮永久歪等の機械的特性も良好であることから、半導体製造分野、医療分野、食品分野等の純粋性が要求される分野で使用されるゴム材料に好適に使用できる。例えば半導体製造分野

では、ウェット洗浄装置、プラズマエッチング装置、プラズマアッシング装置、プラズマCVD装置、イオン注入装置、スパッタリング装置等の半導体製造装置、及びこれら装置の付属機器であるウェハ搬送機器等に使用できる。

【0017】

但し、上記用途において、純粋性よりも幾何的特性が重視される場合には、その他の共架橋剤及び充填材を併用することも可能である。但し、その場合もその使用量を極力抑えることが好ましい。また、本発明のフッ素ゴム成形体は、原料ゴムをテトラフロロエチレン／プロピレン共重合体の単体とするが、本発明の効果を損なわない範囲で他のフッ素系ゴムを配合してもよい。例えば、フッ化ビニリデン／ヘキサフロロプロピレン共重合体、フッ化ビニリデン／ヘキサフロロプロピレン／テトラフロロエチレン共重合体、フッ化ビニリデン／ヘキサフロロプロピレン／パーフロロメチルビニルエーテル共重合体、エチレン／テトラフロロエチレン／パーフロロメチルビニルエーテル共重合体等が挙げられる。

【0018】

【実施例】

以下、実施例により本発明を詳しく説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

【0019】

(実施例1、2、比較例1～4)

実施例及び比較例の試験片の成形方法、評価方法は以下の通りである。

<成形方法>

表1に示す配合の原料ゴムをオープンロールで10分間混練し、得られたゴム組成物を金型にセットし、熱プレスを用いて金型温度が170℃となるまで予熱した後、加圧し1分間程度保持する。次に熱プレスより金型を取り出し、金型温度50℃以下となるまで冷却した後、脱型して予備成形体を得た。そして、予備成形体に120kGyのγ線を照射して試験片を得た。また、実施例2については、得られた試験片を酸素雰囲気下の電気炉を用いて200℃で2時間加熱処理を施した。

【0020】

また、実施例及び比較例で用いたフッ素ゴム、並びに架橋剤、充填材の詳細は以下の通りである。

フッ素ゴム：テトラフロロエチレン／プロピレン共重合体（旭硝子（株）製アflas 150C）を精製して含有金属量を1重量％以下に低減させたフッ素ゴム。

共架橋剤：日本化成（株）製タイク

シリカ①：日本アエロジル（株）製アエロジル R 202

シリカ②：日本アエロジル（株）製アエロジル # 200

シリカ③：日本シリカ工業（株）製ニップシール SS-10

【0021】

<評価方法>

- ・引張強さ：JIS K 6251に準じた。
- ・硬さ：JIS K 6253に準じた。
- ・圧縮永久歪み：JIS K 6262に準じた。但し、条件は200℃×70時間である。
- ・耐プラズマ性：プラズマ照射実験を行った。照射条件は以下の通りである。

プラズマガス種：酸素

ガス流量：20 SCCM

高周波周波数：13.56 MHz

高周波出力：150 W

照射時間：2時間

評価方法：単位面積当たりの重量減少量を測定した。パーティクルの発生状況から、殆ど出ない「○」、多少出る「△」、多い「×」とした。

【0022】

結果を表1に併記する。

【0023】

【表 1】

表 1

	実施例 1	実施例 2	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4
フッ素ゴム	1 0 0	1 0 0	1 0 0	1 0 0	1 0 0	1 0 0
共架橋剤	—	2	—	—	—	—
シリカ①	1 0	1 0	—	—	0 . 5	3 5
シリカ②	—	—	1 0	—	—	—
シリカ③	—	—	—	1 0	—	—
γ線照射 (kGy)	1 2 0	1 2 0	1 2 0	1 2 0	1 2 0	1 2 0
加熱処理	なし	200℃で 2 時間	なし	なし	なし	なし
引張強さ (MPa)	2 4	2 8	2 7	1 1	9	3 0
破断伸び (%)	2 6 0	2 4 5	2 5 0	3 8 0	4 0 0	1 9 0
硬さ (duroA)	7 0	7 5	7 0	6 9	5 5	8 0
圧縮永久歪み (%)	2 7	1 9	2 8	2 9	3 0	2 7
耐プラズマ性	○	○	△	△	○	×

【0024】

実施例 1 に示した本発明にかかる試験片は、比較例 1 の試験片に比べて耐プラズマ性が良く、また比較例 2 の試験片に比べて引張強さ、耐プラズマ性が良くなっている。更に、実施例 2 に示した本発明にかかる試験片は、圧縮永久歪みが格段に向上することが分かる。

【0025】

一方、比較例 3 の試験片は、高純度シリカの含有量が少ないため機械的強度の増強効果が見られず、比較例 4 の試験片は、高純度シリカの含有量が過多であるため破断伸びが小さく、耐プラズマ性も著しく低下している。

【0026】

【発明の効果】

以上説明したように、本発明のフッ素ゴム成形体は、純粋性および耐熱性に優

れ、プラズマ状況下で重量減少が少なく、且つ機械的特性も優れていることから
半導体製造装置用ゴム材料として好適に使用できる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 ゴム材料からのアウトガスおよび溶出分、パーティクル等の純粋性や耐熱性に優れ、且つ機械的特性も優れているフッ素ゴム成形体並びにゴム材料を提供する、

【解決手段】 共重合体中の金属元素含有量が1.5重量%以下であるテトラフロロエチレン／プロピレン共重合体からなる原料ゴムと、一次粒子径が $0.5\mu\text{m}$ 以下であり、且つ表面を疎水化処理した高純度シリカとを含有し、電離性放射線架橋されていることを特徴とするフッ素ゴム成形体。

【選択図】 なし

特願 2 0 0 3 - 0 8 2 9 7 2

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [0 0 0 1 1 0 8 0 4]

1. 変更年月日	1 9 9 0 年 8 月 2 2 日
[変更理由]	新規登録
住 所	東京都港区芝大門 1 丁目 1 番 2 6 号
氏 名	ニチアス株式会社